



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 11 471 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 198 11 471.0  
⑳ Anmeldetag: 17. 3. 98  
㉑ Offenlegungstag: 23. 9. 99

㉒ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 G 18/64**  
C 08 G 18/38  
C 08 G 18/48  
C 08 G 18/32  
C 08 L 75/00  
C 08 J 9/14  
// (C08G 18/64,  
101:00)

**DE 198 11 471 A 1**

㉓ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉔ Erfinder:  
Falke, Peter, Dr., 01987 Schwarzheide, DE;  
Hendreich, Regina, 01945 Frauendorf, DE; Tischer,  
Gerlinde, 01945 Ruhland, DE; Berger, Elke, 01968  
Senftenberg, DE; Wagner, Klaus, 67258 Heßheim,  
DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

㉕ Verfahren zur Herstellung von Polyharnstoffdispersionen in Polyolen

㉖ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung stabiler Dispersionen von Harnstoffen in Polyolen durch Zusatz NH-funktioneller Verbindungen zu Polyolen und Umsetzung dieser NH-funktionellen Verbindungen mit Isocyanaten, dadurch gekennzeichnet, daß als NH-funktionelle Verbindungen primäre und/oder sekundäre Aminen, Alkanolamine und/oder Hydrazinderivate und/oder Hydrazidderivaten einzeln oder als Gemisch zusammen mit mindestens einem monofunktionellen Amin eingesetzt werden.

**DE 198 11 471 A 1**

Die Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von organischen Polyisocyanaten und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen ist bekannt und wurde vielfach beschrieben.

Eine zusammenfassende Übersicht über die Herstellung von Polyurethanen wird z. B. im Kunststoff-Handbuch, Band VII, "Polyurethane", 1. Auflage 1966, herausgegeben von Dr. R. Vieweg und Dr. A. Höchtlen und 2. Auflage, 1983, herausgegeben von Dr. G. Oertel (Carl Hanser Verlag, München) gegeben.

Insbesondere bei der Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen ist es häufig erforderlich, eine niedrige Rohdichte des Schaums einzustellen. Ein Problem ist dabei die oftmals nicht ausreichende Härte derartiger Schaumstoffe. Eine mögliche Lösung dieses Problems ist die Verwendung von füllstoffhaltigen Polyolen, insbesondere solchen auf Basis von gepfropften Styrol-Acrylnitril-Polyetherolen und von dispergierten Polyharnstoffen. Polyole mit dispergierten Polyharnstoffen, auch als Polyharnstoffdispersionspolyole (PHD-Polyole) bezeichnet, sind seit längerem bekannt.

In der DE 25 19 004 werden derartige PHD-Polyole ausführlich beschrieben. Für ihre Herstellung werden Polyamine mit primären und/oder sekundären Aminogruppen verwendet, die mit Mono-, Di- und/oder Polyisocyanaten zu Polyharnstoffdispersionen umgesetzt werden. Die verwendeten Basispolyetherole sind zumeist di- und/oder höherfunktional. Die verwendeten Amine können bis zu 40 Mol.-% monofunktionelle Spezies enthalten.

Bei Verwendung von wässrigen Hydrazinlösungen haben die beschriebenen Dispersionen Viskositäten von 2500–4000 mPa · s, während bei Verwendung von wasserfreien Aminen deutlich höhere Viskositäten angegeben werden. In der DE 12 60 142 werden für analoge PHD-Polyole auf Basis von TDI und Hydrazin für eine 10%ige Dispersion Viskositäten von >25 000 mPa · s angegeben. Gemäß GB 1453258 lassen sich deutlich niedrigere Viskositäten durch Verwendung eines kontinuierlich arbeitenden Hochleistungsmischaggregates einstellen.

In der DE 40 07 063 wird als Isocyanatkomponente zur Herstellung der Dispersion MDI mit einem hohen Anteil an 2,4'-Isomeren verwendet, um die Viskosität des erzeugten PHD-Polyols positiv beeinflussen zu können. Eine Verwendung von bis zu 40 Mol.-% monofunktionellen Aminen soll ebenfalls die Viskosität günstig beeinflussen.

In der US 4093569 werden bei der PHD-Herstellung >4 Gew.-% Wasser zugesetzt, um die Viskosität des so erzeugten PHD-Polyols positiv zu beeinflussen. Der gleiche Effekt sollte auch für die günstige Viskositätsbeeinflussung bei Verwendung von wässrigen Hydrazinlösungen verantwortlich sein.

In der CA 2096217 werden PHD-Polyole mit einem Feststoffgehalt von 7–11 Gew.-% durch Direktsynthese gewonnen. Diese Dispersionen haben eine günstige Viskosität und damit eine leichtere Herstellbarkeit als hochgefüllte Dispersionen, die nachfolgend zurückverdünnt werden.

In der EP 103996 wird die Erzeugung einer Polyharnstoffdispersion in der Isocyanatkomponente durch Einbringen von Aminen genannt. Eine spezielle Variante zur Erzeugung von PHD-Polyolen besteht in der Hydrolyse vorhandener NCO-haltiger Spezies. Die so entstehenden Amine werden gemäß DE 43 33 106 mit weiteren Isocyanaten zu PHD-Polyolen umgesetzt.

Aufgabe der Erfindung war es, PHD-Polyole zu finden, die bei einem gegebenen hohen Feststoffgehalt eine niedrige Viskosität aufweisen und sich problemlos in die zur Polyurethanherstellung verwendete Polyolkomponente einarbeiten lassen, ohne daß es zu einem Zerfall der Dispersion kommt.

Wir fanden überraschenderweise, daß es möglich ist, lagerstabile Polyharnstoffdispersionen in Polyolen unter Verwendung von primären und/oder sekundären Aminen und/oder Alkanolaminen und/oder Hydrazinen und/oder Hydraziden durch in-situ-Umsetzung von besagten NH-funktionellen Spezies mit Isocyanaten in Polyetherolen mit Anteilen an monofunktionellen Aminen und/oder Alkanolaminen und/oder Hydrazinen und/oder Hydraziden von >40 Mol.-% bezogen auf die NH-funktionellen Spezies herzustellen, wobei eine besonders günstige Viskosität in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt erreicht werden konnte. Insbesondere überraschend war die Tatsache, daß bei derartig hohen Anteilen an monofunktionellen Aminderivaten eine hervorragende Phasenstabilität der PHD-Polyole zu verzeichnen war. Überraschenderweise konnte bei Verwendung derartiger Produkte zudem das Zellöffnungsverhalten positiv beeinflusst werden.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von lagerstabilen Polyharnstoffdispersionen in Polyolen oder Polyolgemischen durch Umsetzung NH-funktioneller Verbindungen mit Isocyanaten in Polyolen, dadurch gekennzeichnet, daß als NH-funktionelle Verbindungen Gemische aus primären und/oder sekundären Aminen mit Alkanolaminen und/oder Hydrazinderivaten und/oder Hydrazidderivaten eingesetzt werden, die mindestens ein monofunktionelles Amin enthalten und daraus hergestellte Polyurethanschaumstoffe.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen von Harnstoffen in Polyolen werden zunächst die NH-funktionellen Verbindungen mit den Polyolen vermischt.

Diese Mischung wird innig verrührt. Dazu gibt man ein Isocyanat und verrührt die ganze Mischung ca. 20 Minuten bei Raumtemperatur. Es ist vorteilhaft, mindestens die zur Menge der NH-funktionellen Verbindungen stöchiometrische Menge Isocyanat zu verwenden, um die Aminogruppen quantitativ umzusetzen. Nach der Umsetzung der NH-funktionellen Verbindungen kann die Dispersion, gegebenenfalls nach ihrer Abmischung zur Polyolkomponente, mit Polyisocyanat nach üblichen Verfahren zu Polyurethanen, insbesondere Polyurethanweichschäumen, umgesetzt werden.

Die Herstellung dieser Polyurethane erfolgt durch Umsetzung in an sich bekannter Weise von

- a) Polyisocyanaten mit
- b) Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen in Gegenwart von
- c) Treibmitteln,
- d) Katalysatoren, gegebenenfalls
- e) Flammenschutzmitteln und
- f) üblichen weiteren Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen,

dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen b) mindestens eine la-

gerstabile Dispersion von Polyharnstoffen in Polyolen, herstellbar durch Umsetzung von NH-funktionellen Verbindungen mit Isocyanaten in Polyolen, wobei als NH-funktionelle Verbindungen Gemische aus primären und/oder sekundären Aminen mit Alkanolaminen und/oder Hydrazinderivaten und/oder Hydrazidderivaten eingesetzt werden, die mindestens ein monofunktionelles Amin enthalten.

Bei der Herstellung der Polyurethane ist es vorteilhaft, die Bestandteile b) bis f) vor der Umsetzung mit den Polyisocyanaten a) zu einer sogenannten Polyolkomponente zu vereinigen.

Zu den zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane verwendeten Ausgangskomponenten ist im einzelnen folgendes zu sagen:

a) Als organische Polyisocyanate zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane und zur Erzeugung der Polyharnstoffanteile in der polyolischen Komponente kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen araliphatischen und vorzugsweise aromatischen mehrwertigen Isocyanate in Frage.

Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyltetramethylenendiisocyanat-1,4, 2-Methylpentamethylenendiisocyanat-1,5, Tetramethylenendiisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylenendiisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate wie Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4', 2,2' – und 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden isomerengemische, und vorzugsweise aromatische Di- und Polyisocyanate, wie z. B. 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat und die entsprechenden isomerengemische, 4,4', 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische, Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, Mischungen aus 4,4', 2,4' – und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylendiisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form ihrer Mischungen eingesetzt werden.

Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d. h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielhaft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Im einzelnen kommen beispielsweise in Betracht. Urethangruppen enthaltende organische, vorzugsweise aromatische Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 43 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, beispielsweise mit niedermolekularen Diolen, Triolen, Dialkylenglykolen, Trialkylenglykolen oder Polyoxyalkylenglykolen mit Molekulargewichten bis 6000, insbesondere mit Molekulargewichten bis 1500, modifiziertes 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, modifizierte 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanatmischungen, oder modifiziertes Roh-MDI oder 2,4- bzw. 2,6-Toluylendiisocyanat, wobei als Di- bzw. Polyoxyalkylenglykole die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, beispielsweise genannt seien: Diethylen-, Dipropylenglykol, Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylenpolyoxyethylenglykolei -triole und/oder -tetrole. Geeignet sind auch NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere mit NCO-Gehalten von 28 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis 14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, hergestellt aus den nachfolgend beschriebenen Polyester- und/oder vorzugsweise Polyetherpolyolen und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanaten oder Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanuratringer enthaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 43 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, z. B. auf Basis von 4,4', 2,4' – und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat.

Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z. B. 2,4', 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat gegebenenfalls gemischt werden.

Besonders bewährt haben sich als organische Polyisocyanate und kommen daher vorzugsweise zur Anwendung: Mischungen aus Toluylendiisocyanaten und Roh-MDI oder Mischungen aus modifizierten Urethangruppen enthaltenden organischen Polyisocyanaten mit einem NCO-Gehalt von 33,6 bis 15 Gew.-%, insbesondere solche auf Basis von Toluylendiisocyanaten, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat-Isomerengemischen oder Roh-MDI und insbesondere Roh-MDI mit einem Diphenylmethandiisocyanat-Isomeregehalt von 30 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 55 Gew.-%.

Neben den erfindungsgemäß verwendeten Polyetherolen können weitere höhermolekulare Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen verwendet werden. Dabei werden zweckmäßigerweise solche mit einer Funktionalität von 2 bis 4, vorzugsweise 2 bis 3, und einem Molekulargewicht von 300 bis 8000, vorzugsweise von 300 bis 5000 verwendet. Bewährt haben sich z. B. Polyetherpolyamine und/oder vorzugsweise Polyole, ausgewählt aus der Gruppe der Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polythioetherpolyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Vorzugsweise Anwendung finden Polyesterpolyole und/oder Polyetherpolyole. Die Hydroxylzahl der Polyhydroxylverbindungen beträgt dabei in aller Regel 20 bis 80 und vorzugsweise 28 bis 56.

Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander verwendet werden. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie z. B. Dicarbonsäureester von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dicarbonsäureanhydriden eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet werden Dicarbonsäuregemische aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure in Mengenverhältnissen von beispielsweise 20 bis 35 : 35 bis

50 : 20 bis 32 Gew.-Teilen, und insbesondere Adipinsäure. Beispiele für zwei- und mehrwertige Alkohole, insbesondere Diole sind: Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin und Trimethylolpropan. Vorzugsweise verwendet werden Ethandiol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol und 1,6-Hexandiol. Eingesetzt werden können ferner Polyesterpolyole aus Lactonen, z. B.  $\epsilon$ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z. B.  $\omega$ -Hydroxycapronsäure.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole können die organischen, z. B. aromatischen und vorzugsweise aliphatischen Polycarbonsäuren und/ oder -derivate und mehrwertigen Alkohole katalysatorfrei oder vorzugsweise in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgas, wie z. B. Stickstoff, Kohlenmonoxid, Helium, Argon u. a. in der Schmelze bei Temperaturen von 150 bis 250°C, vorzugsweise 180 bis 220°C gegebenenfalls unter vermindertem Druck bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorteilhafterweise kleiner als 10, vorzugsweise kleiner als 2 ist, polykondensiert werden. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das Veresterungsgemisch bei den obengenannten Temperaturen bis zu einer Säurezahl von 80 bis 30, vorzugsweise 40 bis 30, unter Normaldruck und anschließend unter einem Druck von kleiner als 500 mbar, vorzugsweise 50 bis 150 mbar, polykondensiert. Als Veresterungskatalysatoren kommen beispielsweise Eisen-, Cadmium-, Kobalt-, Blei-, Zink-, Antimon-, Magnesium-, Titan- und Zinnkatalysatoren in Form von Metallen, Metalloxiden oder Metallsalzen in Betracht. Die Polykondensation kann jedoch auch in flüssiger Phase in Gegenwart von Verdünnungs- und/oder Schleppmitteln, wie z. B. Benzol, Toluol, Xylol oder Chlorbenzol, zur azeotropen Abdestillation des Kondensationswassers durchgeführt werden.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole werden die organischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole vorteilhafterweise im Molverhältnis von 1 : 1 bis 1,8 vorzugsweise 1 : 1,05 bis 1,2 polykondensiert.

Die erhaltenen Polyesterpolyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von 480 bis 3000, insbesondere 600 bis 2000.

Insbesondere als Polyole verwendet werden jedoch Polyetherpolyole, die nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Alkalialkoholaten, wie z. B. Natriummethylat, Natrium- oder Kaliumethylat oder Kaliumisopropylat, als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 4, vorzugsweise 2 bis 3, reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, oder durch kationische Polymerisation mit Lewissäuren, wie Antimonpentachlorid, Borfluorid-Etherat u. a. oder Bleicherde, als Katalysatoren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt werden.

Für spezielle Einsatzzwecke können auch monofunktionelle Starter in den Polyetheraufbau eingebunden werden.

Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styrol-oxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls N-mono-N,N- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie gegebenenfalls mono- und dialkylsubstituiertes Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Hexamethylendiamin, Phenylendiamin, 2,3-, 2,4- und 2,6-Toluyldiamin und 4,4', 2,4'- und 2,2'-Diaminodiphenylmethan.

Als Startermoleküle kommen ferner in Betracht: Alkanolamine, wie z. B. Ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethylethanolamin, Dialkanolamine, wie z. B. Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, und Trialkanolamine, wie z. B. Triethanolamin und Ammoniak. Vorzugsweise verwendet werden mehrwertige, insbesondere zwei- und/ oder dreiwertige Alkohole, wie Ethandiol, Propandiol-1,2 und -2,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit.

Die Polyetherpolyole, vorzugsweise Polyoxypropylen- und Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 4 und insbesondere 2 bis 3 und Molekulargewichte von 300 bis 8000, vorzugsweise 300 bis 6000 und insbesondere 1000 bis 5000 und geeignete Polyoxytetramethylenglykole ein Molekulargewicht bis ungefähr 3500.

Als Polyetherpolyole eignen sich ferner polymermodifizierte Polyetherpolyole, vorzugsweise Pffropfpolyetherpolyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril, z. B. im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 70 : 30 bis 30 : 70, in zweckmäßigerweise den vorgenannten Polyetherpolyolen analog den Angaben der deutschen Patentschriften 11 11 394, 12 22 669 (US 3304273, 3383351, 3523093), 1152536 (GB 1040452) und 1152537 (GB 987618) hergestellt werden, sowie Polyetherpolyoldispersionen, die als disperse Phase, üblicherweise in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-%, enthalten: z. B. Polyharnstoffe, Polyhydrazide, tert.-Aminogruppen gebunden enthaltende Polyurethane und/oder Melamin und die z. B. beschrieben werden in der EP-B-011752 (US 4304708), US-A-4374209 und DE-A-32 31 497.

Die Polyetherpolyole können ebenso wie die Polyesterpolyole einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Ferner können sie mit den Pffropfpolyetherpolyolen oder Polyesterpolyolen sowie den hydroxylgruppenhaltigen Polyesteramiden, Polyacetalen, Polycarbonaten und/oder Polyetherpolyaminen gemischt werden.

Als hydroxylgruppenhaltige Polyacetale kommen z. B. die aus Glykolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, 4,4'-Dihydroxyethoxydiphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die beispielsweise durch Umsetzung von Diolen, wie Propandiol-1,3, Butandiol-1,4 und/ oder Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol mit Diarylcarbonaten, z. B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können.

Zu den Polyesteramiden zählen z. B. die aus mehrwertigen, gesättigten und/oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und/oder ungesättigten Aminoalkoholen oder Mischungen aus mehrwertigen Alkoholen und Aminoalkoholen und/oder Polyaminen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

Geeignete Polyetherpolyamine können aus den obengenannten Polyetherpolyolen nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielfhaft genannt seien die Cyanoalkylierung von Polyoxyalkylenpolyolen und anschließende Hydrierung des gebildeten Nitrils (US 3267050) oder die teilweise oder vollständige Aminierung von Polyoxyalkylenpolyolen mit Aminen oder Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff und Katalysatoren (DE 12 15 373).

Die Polyurethanschäumstoffe können ohne oder unter Mitverwendung von Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln hergestellt werden. Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften, z. B. der Härte, kann sich jedoch der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten kleiner als 400, vorzugsweise 60 bis 300. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxyethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxycyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

Sofern zur Herstellung der Polyurethanschäumstoffe Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Polyolverbindung (b) zum Einsatz.

c) Als Treibmittel können die aus der Polyurethanchemie allgemein bekannten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) sowie hoch- und/oder perfluorierte Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Der Einsatz dieser Stoffe wird jedoch aus ökologischen Gründen stark eingeschränkt bzw. ganz eingestellt.

Neben den HFCKW und HFKW bieten sich insbesondere aliphatische und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Pentan und Cyclopentan oder Acetale wie z. B. Methylal als Alternativtreibmittel an.

Diese physikalischen Treibmittel werden üblicherweise der Polyolkomponente des Systems zugesetzt. Sie können jedoch auch in der Isocyanatkomponente oder als Kombination sowohl der Polyolkomponente als auch der Isocyanatkomponente zugesetzt werden.

Möglich ist auch ihre Verwendung zusammen mit hoch- und/oder perfluorierten Kohlenwasserstoffen, in Form einer Emulsion der Polyolkomponente. Als Emulgatoren, sofern sie Anwendung finden, werden üblicherweise oligomere Acrylate eingesetzt, die als Seitengruppen Polyoxyalkylen- und Fluoralkanreste gebunden enthalten und einen Fluorgehalt von ungefähr 5 bis 30 Gew.-% aufweisen. Derartige Produkte sind aus der Kunststoffchemie hinreichend bekannt, z. B. EP-A 351614.

Die eingesetzte Menge des Treibmittels bzw. der Treibmittelmischung liegt dabei bei 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Polyolkomponente (b).

Weiterhin ist es möglich und üblich, als Treibmittel der Aufbaukomponente (b) Wasser in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Aufbaukomponente (b), zuzusetzen. Der Wasserzusatz kann in Kombination mit dem Einsatz der anderen beschriebenen Treibmittel erfolgen.

d) Als Katalysatoren zur Herstellung von Polyurethanschäumstoffen werden insbesondere Verbindungen verwendet, die die Reaktion der reaktiven Wasserstoffatome, insbesondere Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindung der Komponente (b) und gegebenenfalls (c) mit den organischen, gegebenenfalls modifizierten Polyisocyanaten (a) stark beschleunigen. In Betracht kommen organische Metallverbindungen, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z. B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z. B. Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndimaleat und Dioctylzinndiacetat. Die organischen Metallverbindungen werden allein oder vorzugsweise in Kombination mit stark basischen Aminen eingesetzt. Genannt seien beispielsweise Amidine, wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin-1,6, Pentamethyldiethylentriamin, Tetramethyldiaminoethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan und vorzugsweise 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, und Alkanolverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Dimethylethanolamin.

Als Katalysatoren kommen ferner in Betracht: Tris-(dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazine, insbesondere Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxid, wie Natriumhydroxid und Alkalialkoholate, wie Natriummethylat und Kaliumisopropylat, sowie Alkalisalze von langkettigen Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen. Vorzugsweise verwendet werden 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-% Katalysator bzw. Katalysatorkombination, bezogen auf das Gewicht der Aufbaukomponente (b).

e) Geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)phosphat, Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat, Dimethylmethanphosphonat, Diethanolaminomethylphosphonsäurediethylester sowie handelsübliche halogenhaltige Flammschutzpolyole.

Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische oder organische Flammschutzmittel, wie roter Phosphor, Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid, Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat, Blähschicht oder Cyanursäurederivate, wie z. B. Melamin, oder Mischungen aus mindestens zwei Flammschutzmitteln, wie z. B. Ammoniumpolyphosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls Maisstärke oder Ammonium-

polyphosphat, Melamin und Blähgraphit und/oder gegebenenfalls aromatische Polyester zum Flammfestmachen der Polyisocyanatpolyadditionsprodukte verwendet werden. Besonders wirksam erweisen sich dabei Zusätze an Melamin. Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, 5 bis 50 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-Teile, der genannten Flammenschutzmittel für jeweils 100 Gew.-Teile der Aufbaukomponente (b) zu verwenden.

- 5 Die homogene entmischungsstabile Polyharnstoffdispersion in einer Polyolkomponente wird erfindungsgemäß erzeugt, indem den Bestandteilen der Polyolkomponente, bestehend aus mindestens einer höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen und/oder niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln sowie gegebenenfalls Treibmitteln, Katalysatoren und weiteren Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen, Aminderivate zugesetzt werden. Diese Mischung wird innig verrührt. Dazu gibt man eine entsprechende Menge eines  
10 Isocyanates und verrührt die ganze Mischung intensiv. In einer vorteilhaften Ausführungsform wird nach Zugabe der Isocyanate etwa 20 Minuten bei Raumtemperatur intensiv gerührt. Für die Umsetzung der Aminspezies mit den Isocyanaten wird eine Kennzahl von 60–130, vorzugsweise 90–110 angenommen.

Es ist auch möglich, das eingesetzte Isocyanat vor der Herstellung des Polyharnstoffpolyols mit einem Teil des Basispolyols zu verrühren und dann die anderen Bestandteile der polyolischen Komponente unter Rühren zuzusetzen.

- 15 Wird als Treibmittel Wasser verwendet, hat es sich als günstig erwiesen, dieses nicht bei der Herstellung der Polyharnstoffdispersion, sondern erst später, vor der Herstellung des PUR, der Polyolkomponente hinzuzufügen. Ebenso können weitere Systembestandteile der polyolischen Komponente auch nachträglich zugesetzt werden. Erfindungsgemäß werden als Amine vorzugsweise primäre und/oder sekundäre Amine, besonders bevorzugt primäre Amine, eingesetzt. Diese Amine sollten mehrfunktionelle Anteile enthalten, wobei Anteile an monofunktionellen Aminen >40 Mol.-% in der Regel Verwendung finden. Dabei kommen vorzugsweise aliphatische und/oder cycloaliphatische Amine, neben Alkanolaminen und/oder Hydrazinen zur Anwendung. Die Aminderivate können weitere funktionelle Gruppen wie -OH oder -SH aufweisen. Ebenso können Anteile von Alkanolaminen und/oder Hydrazinen und/oder Hydraziden und Amingemische eingesetzt werden.

- Beispielhaft seien aufgeführt: Hexamethyldiamin, Ethyldiamin, 4,4'-Methylenbiscyclohexylamin, NH<sub>2</sub>-Gruppen tragende Polyole wie z. B. Jeffamintypen, 3,3'-Imidopropylamin, Fettamine, Diethylenetriamin, Triethylenetetramin, Propylendiamine, Butylendiamine, Diethanolamin und Ethanolamin. Die geeigneten Hydrazine haben in der Regel ein Molekulargewicht von 32–500. Neben Hydrazin können mono- und disubstituierte Hydrazine Anwendung finden. Genannt  
25 seien auch Hydrazide von Carbonsäuren.

- Als monofunktionelle Amine finden z. B. C<sub>1</sub>- bis C<sub>14</sub>-haltige alkylgruppentragende Amine, cycloaliphatische Amine, substituierte Aniline, Alkylethanolamin, Alkylhydrazine Anwendung.

- 30 Desweiteren ist erfindungsgemäß auch der Einsatz von in der Polyurethanchemie üblichen aromatischen Aminen möglich, wie beispielsweise Toluyldiaminen, insbesondere Diethyltoluyldiamin, oder Aminen der Diphenylmethanreihe.

- Vorzugsweise werden 2,2'-Dimethyl-4,4'-methylenbiscyclohexylamin, Cocosfettamin und N-oleylpropylendiamin und Di-N-butylamin eingesetzt.

- Die Amine kommen in Anteilen von 0,05 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyolkomponente, zum Einsatz.

- Der polyolischen Komponente, der das entsprechende primäre oder sekundäre Amin zugesetzt wurde, wird nun unter Rühren oder einer anderen geeigneten Technik des Vermischens mindestens ein organisches und/oder modifiziertes organisches Isocyanat zugemischt. Hierzu sind prinzipiell alle weiter unten als Komponente (a) aufgeführten Isocyanate verwendbar. Vorzugsweise werden jedoch aromatische Isocyanate eingesetzt. Insbesondere bevorzugt sind 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanate, 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanate, Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate und NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere sowie Mischungen aus diesen Verbindungen.

- Die organischen und/oder modifizierten organischen Isocyanate werden dabei in Anteilen von 0,05 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyolkomponente, eingesetzt.

- Die nach Zugabe der organischen und/oder modifizierten organischen Isocyanate ablaufende Umsetzung macht sich in einem Viskositätsanstieg bemerkbar.

- Bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Polyharnstoffdispersion ist diese auch bei längerer Lagerzeit homogen und absetzstabil.

- Ein Aufrühren der Polyolkomponente vor der Verarbeitung ist nicht erforderlich.

- Die erfindungsgemäße homogene Polyharnstoffpolyolkomponente, bestehend aus mindestens einer höhermolekularen Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen und niedermolekularen Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln, sowie gegebenenfalls Treibmitteln, Katalysatoren und weiteren Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen, ist herstellbar durch Zugabe mindestens eines Aminderivates sowie mindestens eines organischen und/oder modifizierten organischen Isocyanates.

- Der Reaktionsmischung zur Herstellung der Polyurethanschäumstoffe können gegebenenfalls noch weitere Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakterio-  
55 statisch wirkende Substanzen.

- Als oberflächenaktive Substanzen kommen z. B. Verbindungen in Betracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur der Kunststoffe zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze der Ricinusölsulfate, oder von Fettsäuren sowie Salzen von Fettsäuren mit Aminen, z. B. ölsaures Diethylamin, stearinsaures Diethanolamin, ricinolsaures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z. B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und Ricinolsäure; Schaumstabilisatoren, wie Siloxanoxalkylenmischpolymerisate und andere Organopolysiloxane, oxethylierte Alkylphenole, oxethylierte Fettalkohole, Paraffinöle, Ricinusöl-, bzw. Ricinolsäureester, Türkischrotöl und Erd-  
60 nußöl und Zellregler, wie Paraffine, Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane. Zur Verbesserung der Emulgierwirkung, der Zellstruktur und/oder Stabilisierung des Schaumes eignen sich ferner die oben beschriebenen oligomeren Acrylate

mit Polyoxyalkylen- und Fluoralkanresten als Seitengruppen. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Aufbaukomponente (b) angewandt.

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Mittel zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben, Beschichtungsmittel usw. zu verstehen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Ampibole, Chrysotil, Talkum; Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid, Zinksulfid, sowie Glas u. a.. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Mineralien wie Wollastonit, Metall- und insbesondere Glasfasern verschiedener Länge, die gegebenenfalls geschlichtet sein können. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Kohle, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pflöppolymerisate sowie Cellulosefasern, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan-, Polyesterfasern auf der Grundlage von aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäureestern und insbesondere Kohlenstofffasern.

Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden und werden der Reaktionsmischung vorteilhafterweise in Mengen von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (a) bis (c), einverleibt, wobei jedoch der Gehalt an Matten, Vliesen und Geweben aus natürlichen und synthetischen Fasern Werte bis 80 erreichen kann.

Nähere Angaben über die oben genannten anderen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers" Band XVI, Polyurethanes, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, oder dem Kunststoffhandbuch, Polyurethane, Band VII, Hanser-Verlag München, Wien, 1. und 2. Auflage, 1966 und 1983 zu entnehmen.

Zur Herstellung der Polyurethanschäume werden die NCO-Prepolymere (a), höhermolekulare Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen (b) und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln (c) in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate (a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponenten (b) und gegebenenfalls (c) 0,80 bis 1,25 : 1, vorzugsweise 0,90 bis 1,15 : 1, beträgt.

Die Polyurethanschäume werden vorteilhafterweise nach dem one-shot-Verfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen, beispielsweise metallischen Formwerkzeugen hergestellt. Üblich ist auch die kontinuierliche Auftragung des Reaktionsgemisches auf geeigneten Bandstraßen zur Erzeugung von Schaumblöcken.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, nach dem Zweikomponentenverfahren zu arbeiten und die Aufbaukomponenten (b), ((d), (e) und gegebenenfalls (c) und (f) in der Polyolkomponente, häufig auch als A-Komponente bezeichnet, zu vereinigen und als Isocyanat-Komponente, häufig auch als B-Komponente bezeichnet, das Polyisocyanat (a), häufig in Form eines NCO-Prepolymeren, einzusetzen.

Die Ausgangskomponenten werden bei einer Temperatur von 15 bis 90°C, vorzugsweise von 20 bis 60°C und insbesondere von 20 bis 35°C gemischt und in das offene oder gegebenenfalls unter erhöhtem Druck in das geschlossene Formwerkzeug eingebracht oder bei einer kontinuierlichen Arbeitsstation auf ein Band, das die Reaktionsmasse aufnimmt, aufgetragen. Die Vermischung kann, wie bereits dargelegt wurde, mechanisch mittels eines Rührers, mittels einer Rührschnecke oder durch eine Hochdruckvermischung in einer Düse durchgeführt werden. Die Formwerkzeugtemperatur beträgt zweckmäßigerweise 20 bis 110°C, vorzugsweise 30 bis 60°C und insbesondere 35 bis 55°C.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanschäume weisen vorzugsweise eine Dichte von 10 bis 800 kg/m<sup>3</sup>, besonders bevorzugt von 35 bis 70 kg/m<sup>3</sup> und insbesondere von 25 bis 50 kg/m<sup>3</sup> auf. Sie eignen sich besonders als Polstermaterial im Möbel- und Autositzsektor, aber auch bei entsprechend höheren Rohdichten als Integralschaumteil im Autosicherheitsbereich.

Die vorliegende Erfindung soll anhand der angeführten Beispiele erläutert werden, ohne jedoch hierdurch eine entsprechende Eingrenzung vorzunehmen.

#### Beispiel 1 – Vergleichsbeispiel

In 100 Gew.-Tl. Lupranol® 2045 wurden 2 Gew.-Tl. Laromin® C 260 (2,2'-Dimethyl-4,4'-Methylenbiscyclohexylamin) und 0,01 Gew.-% Dibutylzinnlaurat gegeben und sorgfältig durch Rühren vermischt. Dazu gibt man unter intensivem Rühren 1,52 Gew.-Tl. Lupranat® T80. Die einsetzende Bildung der Polyharnstoffdispersion ist an der sofort auftretenden Trübung erkennbar.

Nach einer Rührzeit von 20 Minuten ist das Polyharnstoffpolyol ausreagiert.

#### Beispiel 2 – Vergleichsbeispiel

In 100 Gew.-Tl. Lupranol® 2045 wurden 2 Gew.-Tl. Laromin® C 260, 0,2 Gew.-Tl. Diethanolamin und 0,01 Gew.-% Dibutylzinnlaurat gegeben und sorgfältig durch Rühren vermischt. Dazu gibt man unter intensivem Rühren 2,4 Gew.-Tl. Lupranat® M20. Die einsetzende Bildung der Polyharnstoffdispersion ist an der sofort auftretenden Trübung erkennbar.

Nach einer Rührzeit von 20 Minuten ist das Polyharnstoffpolyol ausreagiert.

#### Beispiel 3 – Vergleichsbeispiel

In 100 Gew.-Tl. Lupranol® 2045 wurde 1 Gew.-Tl. Laromin® C 260, 0,1 Gew.-Tl. Diethanolamin und 1 Gew.-Tl. Lupragen® VP 9199 unter Rühren gelöst. Unter intensivem Rühren wurden 1,2 Gew.-Tl. Lupranat® M20 hinzugegeben.

Nach einer Rührzeit von 20 Minuten ist das Polyharnstoffpolyol ausreagiert.



## Beispiel 4

In 100 Gew.-Tl. Lupranol® 2045 wurden 0,6 Gew.-Tl. Laromin® C 260, 1 Gew.-Tl. Lupragen® VP 9199 und 4 Gew.-% Di-N-butylamin gegeben und sorgfältig durch Rühren vermischt. Dazu gibt man unter intensivem Rühren 4,48 Gew.-Tl. Lupranat® T80. Die einsetzende Bildung der Polyharnstoffdispersion ist an der sofort auftretenden Trübung erkennbar.

Nach einer Rührzeit von 20 Minuten ist das Polyharnstoffpolyol ausreagiert.

## Beispiel 5

In 100 Gew.-Tl. Lupranol® 2045 wurden 0,4 Gew.-Tl. Laromin C 260, 1 Gew.-Tl. Lupranol® VP 9919 und 4 Gew.-% Di-N-butylamin gegeben und sorgfältig durch Rühren vermischt. Dazu gibt man unter intensivem Rühren 3,04 Gew.-Tl. Lupranat® T80. Die einsetzende Bildung der Polyharnstoffdispersion ist an der sofort auftretenden Trübung erkennbar.

Nach einer Rührzeit von 20 Minuten ist das Polyharnstoffpolyol ausreagiert.

## Beispiel 6

In 100 Gew.-Tl. Lupranol® 2022 wurden 0,4 Gew.-Tl. Laromin® C 260, 1 Gew.-Tl. Lupranol® VP 9199 und 4 Gew.-% Di-N-butylamin gegeben und sorgfältig durch Rühren vermischt. Dazu gibt man unter intensivem Rühren 3,04 Gew.-Tl. Lupranat® T80. Die einsetzende Bildung der Polyharnstoffdispersion ist an der sofort auftretenden Trübung erkennbar.

Nach einer Rührzeit von 20 Minuten ist das Polyharnstoffpolyol ausreagiert.

Lupranol® 2045 – OHZ 35 mg KOH/g; Polyether auf Basis Ethylenoxid und Propylenoxid (BASF); Lupranol® 2022 – OHZ 48 mg KOH/g; Polyether auf Basis Ethylenoxid und Propylenoxid (BASF); Lupragen® VP 9199 – Aminkatalysatoren (BASF); Lupranat® T80 – Toluyendiisocyanat 80/20; Lupranat® M20 Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat.

Tab. 1: Charakterisierung der Polyharnstoffdispersionen

| Kennwert     | Bsp. 1  | Bsp. 2  | Bsp. 3  | Bsp. 4  | Bsp. 5  | Bsp. 6  |
|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Viskosität*  | 9800    | breiig  | 5450    | 4300    | 2800    | 2100    |
| Lagerstabil. | >3 Mon. | >3 Mon. | >3 Mon. | >3 Mon. | >3 Mon. | >3 Mon. |

\* (in mPas) bei 25°C

Beispiel 1 und 2 konnten nicht mehr als Weichschaumpolyol verarbeitet werden. Das Polyol aus Beispiel 3 ergab eine sehr ungleichmäßige Schaumstruktur.

Beispiel 4, 5 und 6 ergab Becherschäume mit guter Offenelligkeit.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung stabiler Dispersionen von Harnstoffen in Polyolen durch Zusatz NH-funktioneller Verbindungen zu Polyolen und Umsetzung dieser NH-funktionellen Verbindungen mit Isocyanaten, **dadurch gekennzeichnet**, daß als NH-funktionelle Verbindungen primäre und/oder sekundäre Amine, Alkanolaminen und/oder Hydrazinderivate und/oder Hydrazidderivate einzeln oder als Gemisch untereinander zusammen mit mindestens einem monofunktionellen aliphatischen Amin eingesetzt wurden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die NH-funktionellen Verbindungen Gemische aus mono- und höherfunktionellen Aminen enthalten.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die NH-funktionellen Verbindungen Gemische aus monofunktionellen Aminen und Alkanolaminen enthalten.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als monofunktionelle Amine aliphatische bzw. cycloaliphatische Amine eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der monofunktionellen Amine >40 Mol.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der NH-funktionellen Verbindungen, beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der NH-funktionellen Verbindungen von 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Polyole, beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Isocyanate aromatische Polyisocyanate eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyisocyanate in Anteilen von 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyole, eingesetzt werden.
9. Stabile Dispersionen von Harnstoffen in Polyolen, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Verwendung von stabilen Dispersionen von Harnstoffen in Polyolen nach Anspruch 9 zur Herstellung von Polyurethanen durch an sich bekannte Umsetzung dieser Dispersionen mit Polyisocyanaten.



# DE 198 11 471 A 1

11. Verwendung von stabilen Dispersionen von Harnstoffen in Polyolen nach Anspruch 9 zur Herstellung von Polyurethanweichschaumstoffen.

12. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von

a) organischen Isocyanaten mit

b) mindestens einer Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen

5

in Gegenwart von

c) Treibmitteln

d) Katalysatoren sowie gegebenenfalls

e) Flammschutzmitteln

f) weiteren Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen

10

dadurch gekennzeichnet, daß Komponente b) mindestens eine Polyharnstoffdispersion, herstellbar durch Umsetzung von NH-funktionellen Bestandteilen mit Isocyanaten, nach einem der Anspruch 1 bis 8, enthält.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -